



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 013

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 09 80

(21) PV 6062 - 80

(51) Int. Cl. ³ C 10 G 9/00

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing.CSc.,
VESELÝ VÁCLAV prof.ing.DrSc.,
BAXA JOZEF doc.ing.CSc.,
KOPERNICKÝ Ivan ing.RNDr.CSc.,
BUČKO Miloš ing.,
KRIVULKA Ivan ing.,

SLIMÁK JOZEF ing.,
METKE MARIAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob pyrolýzy stredných ropných frakcií

Účelom vynálezu je úprava spôsobu pyrolýzy tak, že stredné ropné frakcie s teplotou varu 100 až 400 °C sa pyrolyzujú v prítomnosti vodnej pary a sírnych prísad, aby sa zvýšila premena v teplotnom intervale 600 až 1000 °C. Postupuje sa tak, že do suroviny pred pyrolýzou sa pridávajú zlúčeniny síry v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných, pričom z anorganických zlúčení je to síra, sirovodík, sirouhlík, kyslíčnik siričitý, sírniky, sírany, tiosírany kovov I. a II. skupiny periodickej tabuľky, amonia a organických zásad. Z organických látok to boli zlúčeniny typu merkatánov, sulfidov, sulfoxidov, disulfidov, xantátov, tiofénu, tiofenolov a ich aromatických a alifatických derivátov, zlúčeniny fosforu a síry typu alkenyltiofosfónových kyselín alebo O,O-dialkylдитiofosforečných kyselín alebo ich anorganické a organické soli a estery.

Vynález sa dá využiť v petrochemickej výrobe.

Vynález sa týka spôsobu pyrolýzy stredných ropných frakcií s teplotou varu 100 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary a sírnych prísad zvyšujúcich premenu v teplotnom intervale 600 až 1000 °C.

V súčasnosti majú pyrolýzne procesy na výrobu olefinov dominantné postavenie v petroché-
mii. Pyrolýza uhlovodíkov z ropy a zemného plynu je základným zdrojom nielen etylénu, propy-
lénu a butadiénu ale aj nízkomolekulových aromatických uhlovodíkov. Za podmienok výrazného
zvýšenia produkcie etylénu má značný význam otázka rozšírenia surovinovej základne z ľahkých
podielov - etánu až benzínov na ropné destilačné podiely vrúce vyše 150 °C až po samotnú ropu.
Použitie stredných frakcií, ako suroviny pre pyrolýzu má v porovnaní s ľahšími nástrekní viace-
ré nevýhody. Hlavným nedostatkom je relatívne menší výťažok etylénu, ktorý sa pohybuje okolo
2,2 % hmotnostných. Pri pyrolýze vyšších ropných frakcií vzniká podstatne viac kvapalných
podielov a koksu v porovnaní s pyrolýzou benzínov. Preto sa venuje zvýšené výskumné úsilie
otázke zvýšenia konverzie pri pyrolýze stredných a vyšších ropných frakcií na úkor kvapalných
produktov a potláčaniu tvorby koksu. Pyrolýzne oleje sa v súčasnosti v prevážnej miere využí-
vajú len energeticky. Vyriešenie naznačených problémov by viedlo k značnému zlepšeniu ekono-
mických ukazovateľov.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom pyrolýzy stredných ropných frakcií s tep-
lotou varu 100 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary a sírnych prísad, zvyšujúcich premenu v
teplotnom intervale 600 až 1000 °C, ktorého podstata spočíva v tom, že sa do suroviny pred py-
rolýzou pridávajú zlúčeniny síry, v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných. Z anorganických zlú-
čenín je to elementárna síra, sirovodík, sirouhlík, kyslíčnik siričitý, sírniky, sírany, tiosí-
rany kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, amonia alebo organických dusíkatých zá-
sad. Z organických sírnych látok to boli zlúčeniny typu merkaptánov, sulfidov, sulfoxidov,
disulfidov, xantátov, tiofénu, tiofenolov a ich aromatických a alifatických derivátov, pričom
deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov. Ďalej to môžu byť zlúčeniny fosforu a síry typu
alkenyltiofosfónových kyselín alebo O,O-dialkylditiofosforečných kyselín alebo ich anorganické
a organické soli alebo estery, najmä soli kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky,
pričom alkyly obsahujú 1 až 16 uhlíkových atómov.

Pôsobením elementárnej síry a sírnych zlúčenín sa vo väčšej miere zhodnocujú stredné rop-
né destiláty na olefinické produkty, hlavne etylén v dôsledku zvýšenia premeny na plynné pro-
dukty na úkor kvapalných pyrolýznych produktov. Okrem toho sa pôsobením elementárnej síry a sír-
nych zlúčenín zabráňuje konverzii uhlovodíkov na pyrrouhlík, takže sa neukladá vo forme koksu na
vnútornom povrchu pyrolýzneho zariadenia.

Predmet vynálezu je ozrejmý na príkladoch prevedenia, bez toho, aby sa iba na uvedené
príklady vzťahoval.

Príklad 1

Pokusy sa uskutočnili v prietokových rúrkových reaktoroch z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom
intervale od 600 do 1000 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa, výhodne od 0,1 do 0,2 MPa
a zdržná doba bola kratšia ako 1 s. Pracovalo sa v prítomnosti aj bez inertného zriedovadla.
Ako inertné riedidlo sa použila vodná para v množstve 20 až 150 % hmotnostných na uhlovodí-

kový nástrek. Pyrolyzovali sa ropné frakcie s teplotou varu od 100 do 400 °C so zameraním na petroleje a plynové oleje. Spôsob dávkovania prísad do pyrolýzneho systému bol určený ich charakterom. Sírne zlúčeniny, ktoré sú za normálnych podmienok v plynnom stave, sa dávkovali priamo do reaktora. Vodorozpusťné zlúčeniny sa dávkovali vo forme vodných roztokov a prísady, rozpustné v uhľovodíkoch sa pridávali do východiskovej suroviny. Sírne zlúčeniny sa dávkovali v množstve od 0,001 do 1,5 % hmotnostných na uhľovodíkový nástrek.

Príklad 2

Spôsobom podľa príkladu 1 sa uskutočnila pyrolýza plynového oleja bez a za prítomnosti elementárnej síry a dibenzylsulfidu. Na pyrolýzu sa použil plynový olej nasledujúcich vlastností:

začiatok destilácie : 234 °C
koniec destilácie : 360 °C
hustota pri 20 °C : 850,2 kg/m³
molekulová hmotnosť : 269
obsah arómatov : 24,5 % hmotnostných
obsah síry : 0,89 % hmotnostných

Pokusy boli uskutočnené pri pyrolýze plynového oleja pri 770 °C, zdržnej dobe 0,54 s bez prítomnosti vodnej pary.

Tabuľka 1 Vplyv sírnych zlúčenín na výťažky a zloženie reakčných produktov pri pyrolýze plynového oleja pri 770 °C, zdržnej dobe 0,54 a bez prítomnosti vodnej pary

Prísada	bez	Síra	DBS ^x
Množstvo prísady, % hm.	-	0,1	0,5
Výťažok produktu, % hm.			
pyrokvapaliny	27,79	14,23	19,41
pyroplynu	64,26	83,22	72,14
koksu	2,93	2,45	2,46
Metán	14,07	18,21	16,98
Etán	5,36	7,81	6,64
Etylén	23,00	31,61	27,54
Propylén	16,62	13,68	11,76
1,3-butadién	3,30	4,17	3,37
Zvyšok C ₄ ⁺ v pyroplyne	1,91	7,74	5,85

x DBS - dibenzylsulfid

Príklad 3

Spôsobom podľa príkladu 1 sa uskutočnila pyrolýza plynového oleja bez a za prítomnosti 0,05 a 0,1 hmotnostných % elementárnej síry a v prítomnosti vodnej pary. Na pyrolýzu sa použil plynový olej zloženia, ako je popísané v príklade 2. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2 Vplyv prísady na výťažky a zloženie pyrolýzných produktov pri pyrolýze plynového oleja pri 800 °C a pomere vodnej pary k surovine 0,8

Prísada	bez	Síra	Síra
Množstvo prísady, % hm.	-	0,05	0,1
Zdržná doba, s	0,22	0,24	0,18
Výťažok pyroplynu, % hm.	54,65	65,66	67,86
Metán	11,25	12,67	12,58
Etán	2,68	3,47	3,95
Etylén	22,64	29,54	28,17
Propylén	9,67	10,62	11,48
1,3-butadién	2,87	3,39	4,59
zvyšok C ₄ ⁺ v pyreplyme	5,54	5,97	7,09

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob pyrolýzy stredných ropných frakcií s teplotou varu 100 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary a sírnych prísad zvyšujúcich premenu v teplotnom intervale 600 až 1000 °C vyznačujúci sa tým, že sa do suroviny pred pyrolýzou pridávajú v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných elementárna síra, sirovodík, sirouhlík, kyslíčnik siričitý, sírnik, sírany, tiesírany kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, amónia alebo organických dusíkatých zásad, sírne zlúčeniny typu merkaptánov, sulfidov, sulfoxidov, disulfidov, tiofénu a ich aromatických a alifatických derivátov, pričom deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov, ďalej sa používajú zlúčeniny síry a fosforu typu alkenyltiofosfónových kyselín alebo O,O'-dialkylditiofosforečných kyselín prípadne ich anorganické a organické soli alebo estery, najmä soli kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, pričom alkyly obsahujú 1 až 16 uhlíkových atómov.